

(5) InCl.*	識別記号	片内整理番号	PI	技術表示箇所
G 03 F	7/075	5 1 1	C 03 F	5 1 1
	7/004	5 0 3		5 0 3
	7/039	5 0 1		5 0 1
H 01 L	21/027		H 01 L	5 0 2 R
				21/30

審査請求 未請求 請求項の数(19 O L (全 9 頁))

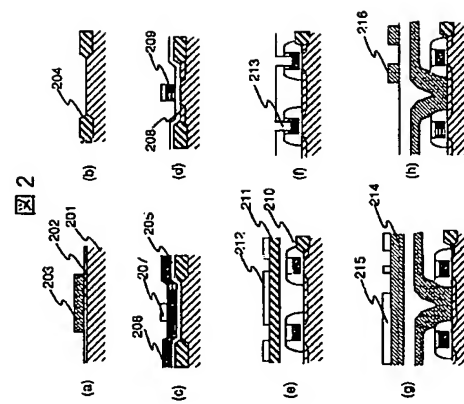
(21) 出願番号	特願平7-328820	(71) 出願人	00000:108 株式会社日立製作所
(22) 出願日	平成7年(1995)12月15日	(72) 発明者	森田 拓 森田 裕
		(73) 発明者	福田 宏 株式会社日立製作所中央研究所内
		(74) 代理人	井俤士 小川 勝男 株式会社日立製作所中央研究所内

(54)【発明の名称】 パターン形成方法及び半導体装置製造方法

【味鹽】(25)

【課題】高い解像性能と、大きなドライエッチ耐性、低コストで、かつ工程数の少ない低コストで、スループットの高いパターン形成可能とする。

(解決手段) 下地基板の上にシリカン結合と炭素-重結合を含むポリマまたはオリゴマを主たる成分とする感光性材料を回転塗布し、これに遠紫外光を選択的に露光することにより感光分子中の化学結合を切断し、活性基を生じ、または未露光部の膜を選択的に除去しパターンを形成する。



(2)

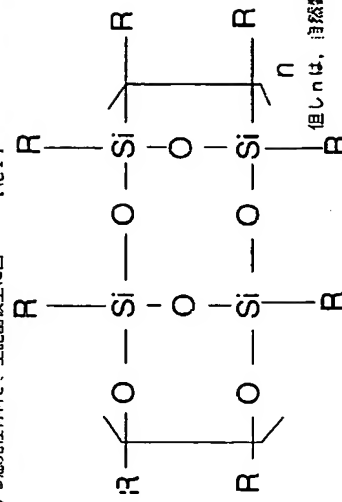
待開平9-166874

【特許請求の範囲】

【請求項1】選択的に光を照射して下地基板上にパターンを形成する方法において、

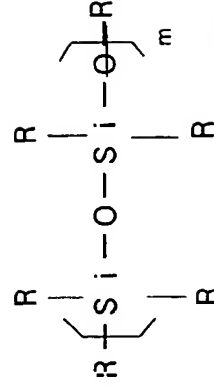
シロキサン結合と炭素二重結合を含むポリマまたはオリゴマーを主たる成分として構成する感光性材料を、上記基板上に回転塗布法で薄層形成する工程、上記感光性膜に紫外線露光を照射的に露光し、露光部感光分子中の化学結合を切断することにより上記切断部にて水酸基を生成して、上記感光分子の極性を変化させる工程、上記感光性膜に現像液を上記露光部、または上記露光部以外の領域を選択的に除去してパターンを形成する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

（請求項2）選択的に光を照射して下地基板上にパターンを形成する方法において、シロキサン結合を持つ主鎖と側鎖に芳香族官能基を持つポリマまたはオリゴマを主たる成分として構成する感光性材料を、上記基板上に回



但し  $n$  は、自然数

化学式: 1



但し $m$ , は, 自然数

2  
化学式

【化3】

但し、自然数

3  
化学式

化学式 1、化学式 2 または化学式 3 に示した分子は、原則に炭素二重結合を持つ官能基を少なくとも一つ持つ。各化学式中の R はアルキル基、またはアルキル基、または芳香族基、または芳香族基を含む官能基、または水酸基、または炭素二重結合を含む官能基のいずれかである。(請求項 5) 上記吸光性材料は、金属錯体、または有機金属、または金属形成材料の少なくとも一つを含む請求項 1 に記載のバターン形成方法。

【請求項6】上記感光性材料は、遠紫外光照射によってラジカルを発生させる化合物を含む請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】 所望のバターン最小寸法に対してアスペクト比が 3 以下となる膜厚の上記感光性材料膜を形成する請求項 1 に記載のバターン形成方法。

【請求項 8】上記露光は、湿度制御した環境で行われる。

（請求項9）上記現像後、上記パターンより有機物を除去する工程を含む請求項1に記載のパターン形成方法。

（請求項10）上記現像後、上記基板を加熱することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 1】上記現像後、上記パターンを酸液ブラスマにさらす工程、または波長 300nm 以下の光を照射する工程を含む請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項12】上記基板が被加工材を表面に有し、上記パターンをマスクとして上記被加工材をエッチングする工程を含む請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項13】上記被加工材が、有機物、または金属、または半導体、または酸化物のいずれかである請求項12に記載のパターン形成方法。

（請求項14）上記被加工材は、MOSトランジスタ回路におけるゲート、または配線、またはキャパシタのいずれかである請求項12に記載のパターン形成方法。

【請求項15】上記エッチング後、上記マスクを除去する工程を含む請求項12に記載のパターン形成方法。  
【請求項16】半導体装置製造方法においてパターンを

形成すべき上記装置の表面に選択的に光を照射してパターンを形成する方法であつて、

シロキサン結合と炭素二重結合を含むポリマまたはオリゴマを主たる成分として構成する感光性材料を、上記基

【0005】また、高集積化に伴うデバイスの立体化に伴って生じる下地層厚の増大、高集積度化に伴う単点深度の減少、基板反響による寸法変動等により生ずる問題点を改善する方法として、シリコン含有レジストを上層に用いる2層レジスト法が提案されている。シリコン含有レジストは、ポリシロキサンに酸発生剤、または塩基発生剤を加えた化学増感レジスト、感光剤を含むポリシロキサン、アラマスMDIによって形成したポリサイリレン層等が知られている。

【0006】また、配線、容量等のパターンを加工する際、有機レジストマスキングではドライエッチ耐性が不足する場合には、被加工基板上に酸化シリコン膜を形成し、単層有機レジスト法によって下地酸化シリコン膜にパターンを転写した後、転写パターンをエッチングマスキングして下地金属等の加工を行う方法（ハードマスキング法）が知られている。

【0007】これらの様々な従来レジストによるパターン形成方法については、例えば「レジスト材料・プロセス技術」技術情報協会刊の第1巻1～5節等に論じられている。

【0008】  
【発明が解決しようとする課題】単層有機レジストによ

グに必要なレスピン速度を確保するために、微細化に伴い、レイジストパターン幅を25μm以下に縮小し、レイジストパターン比（レイジストパターン幅/幅で表される値）を増大している。このため、露光時のレスピストパターンのパターン倒れ、エッチング時に発生するマイクロロロディング効果等の問題が生じている。一方、KrFエキシマレーザー露光で用いるフェノール樹脂系のレジストは高いドライエッチ耐性を持つが、波長が200nm以下のArF・エキシマレーザー露光ではベン

ゼン環の吸収が強いため、バターン形成が困難になる。従ってアクリル樹脂を用いる必要があるが、これらの材料にはドライエッチング面性に欠けるため高アスペクト比化の問題が一層深刻になる。さらに、窒素有機レジスト法では一般に露光中のレジスト膜内での多量干渉により、レジスト膜厚の変動に伴いバターンの寸法変動が起こるという問題がある。

【0009】また、化学増感系レジストでは、空空中アミン等の微量のコンタミネーションにより露光表面で難溶性の層が生じたり、レジスト感度が空空中放置時間に依存する等、一般に安定性に問題があるといわれている。また、露光後の熱処理(PEB)による酸媒反応を用いた場合、PEBの条件のわずかな変動により感度や寸法が大きくばらついてしまいます。また、露光部に発生した酸媒感度レジスト中に拡散してしまったり、パターン形状制御性及び寸法制御性に問題がある。

【0010】一方、多回レジストによるパターン形成方法では、工程の複雑化によるスループットの低下、また歩留まりの低下等によるコスト増大の問題がある。ハードマスク法も、同様に工程が複雑でありコストの増大等の問題がある。

【0011】なお、ポリシラン、ポリサイリオン等は合金にナトリウム等の金属触媒を用いるため半導体装置への汚染の問題がある。また、プラズマCVDでポリシラン膜形成を行う場合、従来の回返塗布法に比べてスルーパットの低下等によるコストの増大は避けられない。

【0012】本発明の目的は、高い解像性能と、極めて大きなドライエッチ耐性を有し、従って前述の出発有膜レジスト法における様々な問題点を解決できる新規なパターン形成方法を提供することにある。

【0013】また、本発明の第2の目的は、化学増感薬  
レジストの問題点を解決し、プロセス裕度が大きく、寸  
法制御性に優れたパターン形成方法を提供することにあ  
る。

【0014】本発明の第3の目的は多層レジストによるパターン形成方法及び、ハードマスクによるパターン形成方法の問題点を解決し、工程数の少ない低コストでシステムズで高パターンの高いパターン形成方法を提供することにある。さらにこれにより、従来より簡便な半導体装置製造方法を提供することにある。

[0015]

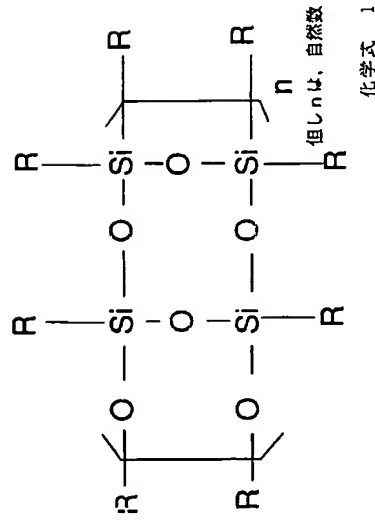
【課題を解決するための手段】上記1から第3の課題は、下地基板の上にシリコキサン結合を有するポリマ材またはオリゲンを主たる成分とする感光性材料を含む回転塗布し、これに選薬光を光学的に露光することにより感光分子中の化学結合を切断し水溶性を生じ、その後回像して露光部を除くことにより露光部の膜を溶解させる。その後回像して露光部を除くことにより露光部の膜を溶解させる。

【0016】例えば、シロキサン結合を持つ主鎖と側鎖に芳香族官能基を持つポリマに、A<sub>n</sub>F<sub>m</sub>E<sub>k</sub>シマレザザル基を照射すると、感光分子中のシリコン原子と芳香族官能基の化学結合が切断し、切断部のSi原子端にOH基が生成し、アルカリ現象によりポジ型パターンが形成できると考えられる。

【0017】感光性材料の主成分はシリコン原子数に対する酸素原子数の比が1以上のSi含有ポリマまたはオリゴマを用いることが望ましい。

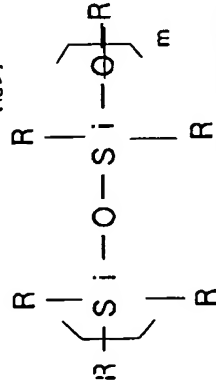
【0018】例えば、化学式1または、化学式2または、化学式3の一般式で表される化合物のいずれか、またはこれらの混合物を用いることができる。  
【0019】

【化4】



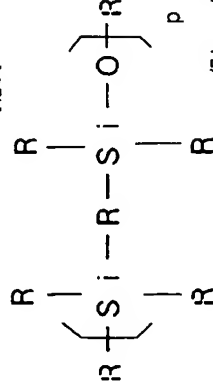
[0020]

(化5)



[0021]

(化6)



[0022] ただし、化学式1乃至化学式3の分子中に、側鎖に炭素二重結合を含む官能基を少なくとも一つ持つ。

[0023] 感光性材料には、金属錯体、有機金属、金属化合物等、または遠紫外光照射によってラジカルを発生させる化合物を導入、混合することができ、

[0024] また、所望のパターン最小寸法に対してアスペクト比が3以下となるようにパターン形成することが望ましい。

[0025] なお、露光は温度制御した環境で行われることが望ましい。現像後、基板を加熱したり、または酸素リアクティブイオンエッチング、または300nm以下の光を照射することにより、パターンより有機物を除去することができる。

[0026] 第4の課題は、パターン形成方法を用いて半導体装置を製造することにより達成される。例えば、現像後のパターンをマスクとして有機物、金属、半導体、金属酸化物等の下地をエッチング加工できる。特

に、MOSTランジスタ回路におけるゲートまたは、配線、またはキャパシタの加工に適している。この際ArFエキシマレーザステッパを用いて露光することが望ましい。エッチング後マスクを除去しても良いが、除去せずにデハイス中に置けば製造工程は一段簡便になる。

[0027] 本発明の作用を図1を用いて、側鎖のメチル基とフェニル基の比率が2:1のポリメチルフェニルシルセキオキサン102の場合について説明する。

[0028] 基板上に回転塗布法等により形成した膜にエキシマレーザ光101を照射すると、露光エネルギーはシルセキオキサン分子側鎖のベンゼン環103に主として吸収されて主鎖とベンゼン環の結合が切断される。切離により生じたラジカルは水分子等と反応して切断部に水酸基104が生成し、シルセキオキサン分子の極性が変化する。

[0029] この反応は以下の分析結果からも裏付けられる。

[0030] 第1に、ポリメチルフェニルシルセキオキサン(ArFエキシマレーザ露光前後のフーリエ赤外吸収スペクトル変化を調べたところ、ArF露光後に水酸基による吸収増大が見られた。

[0031] 第2に、ポリメチルフェニルシルセキオキサン(ArFエキシマレーザ照射(約100mJ/cm<sup>2</sup>)前後のXPSの変化によれば、ArF露光後は炭素原子の膜中に占める割合が10%減少し、酸素原子は10%増加した。一方、シリコン原子の数に変化はないので、露光部の膜中のベンゼン環減少と、水酸基の生成等の酸化反応を示している。

[0032] 第3に、ポリメチルフェニルシルセキオキサンがArF露光により露光部が親水性に変化することも極性の変化を示している。

[0033] 短波長露光により極性の変化した露光部はアルカリ溶液で現像可能であり、このため露光のないボジ型パターンを得ることができる。また、有機現像液によりネガ型のパターンを得ることもできる。この現像で露光部と未露光部に親水性と親水性の差があることは現像コントラストが高くなるだけでなく、露光の防止にも役立つ。なお現像コントラストを向上させるため現像液濃度を最適化することが望ましい。

[0034] 極性変化反応は化学増幅反応ではないので、寸法制御に優れ、かつ環境親性を持つ化学反応である。また、水と酸素分子の存在が反応に重要であるため温度や酸素分圧を制御することが望ましい。

[0035] ベンゼン環は190nmを中心とする強い吸収を持ち、ArFエキシマレーザの波長(λ=193nm)とはほぼ一致するため露光エネルギーがより吸収される。ArFエキシマレーザのフォトンエネルギーは約6.1eVで、シリコン結合のエネルギー8.3eVより小さいため結合を切る確率は小さいが、シリコンと炭素の結合(結合エネルギーが4.5eV)やシリコンと酸素

(結合エネルギーが3.24eV)等の強い結合を切る確率は大きい。そのため、ArF露光により効果的に主鎖のシリコンと側鎖が切断される。

[0036] この説明では、ポリメチルフェニルシルセキオキサンの場合について述べたが、本発明の趣旨を要しない範囲のシリコン含有感光材料すべて用いることができる。例えば、露光波長で強い吸収を示す炭素二重結合を含む官能基を、主としてシリコン構造を有するポリマまたはオリゴマの主鎖、または側鎖に所望の割合で導入した感光材料を用いることもできる。また、主としてシリコン構造を有するポリマまたはオリゴマの側鎖または主鎖にベンゼン環は導体を所望の割合で導入した感光材料を用いることが出来る。または、芳香族官能基を含むシリコン系ポリマと含まないシリコン系ポリマ等を所望の割合で混合した感光材料を用いることもできる。また、感度を向上させるためにラジカル発生剤を添加することも有効である。シリコン含有感光材料は、例えばベンゼン環などの露光波長で吸収を持つ官能基の側鎖等への導入の割合を変えて透過率を調整することにより、良好な形状のレジストパターンを得ることができ。

[0037] また、感光材と基板との密着性を強化するため、下地基板に表面処理を行うことや感光材に密着性を向上させる材料を添加することが望ましい。

[0038] シロキサン結合は高いエッチング耐性を持つためレジストパターンをマスクとしてポリシリコン等をドライエッチング加工すると、有機物によって補填された従来のレジストをマスクとする場合より1桁以上高い選択比が得られる。特にシリコン原子数に対する酸素原子数の比が1以上の材料は、ドライエッチング耐性の向上が望しい。また、さらにドライエッチング耐性を向上させるために、上記感光材に各種金属錯体を添加してもよい。

[0039] 上記ドライエッチング耐性強化方法により形成したパターンは、金属膜のドライエッチングマスクにも適用できる。また、本材料は過去の2回レジスト法における上層レジストとして用いることが可能なことはいうまでもない。

[0040] レジストパターン部に残存する有機成分は酸素アッシングまたは酸素リアクティブイオンエッチングまたは熱処理等によって取り除くことが可能であり、ドライエッチング耐性、吸湿性等の膜の性質を改善することができ。

[0041] 本発明によって形成した上記パターンは下地加工後、半導体装置中に残すことが可能であり、この場合その露光電圧がCVDシリコン酸化膜等に比べて小さいという利点がある。ただし、信頼性を確保するため、通常のCVD膜と組み合わせて使用することが好ましい。

[0042] 一方、上記レジストパターンは下地加工

後、機械的な研削または希フッ酸等ウェット工程またはフッ素ガス系等を用いたドライエッチングにより除去することができ、

【0043】ハードマスク法を含めた従来の有機レジストを用いるパターン形成工程は、本発明のパターン形成方法にすべて代替可能である。これにより工程数の少ない法則的に優れたパターン形成が可能である。

【0044】本発明のパターン形成方法は、メモリまたはマイクログラフセクタ等様々な半導体集積回路（LSI）の製造に適用することができる。MOS半導体の場合、LOCOSフィールド酸化のマスクに用いるシリコンナイトライド膜のパターン形成や、アモルファスシリコン、または金属材料のゲート材料のパターン形成、タンダステンや銅等の配線材料のパターン形成、コンタクトホール形成等様々な工程で本発明のパターン形成方法を利用することができる。本発明の実施によれば、工程が簡単ならぬスルーアップと歩留まりがよい利点がある。また、寸法制御性がよいため、ゲートの閾値電圧をばらつきを抑えた性能の良いLSIを製造できる。

【0045】

#### 【発明の実施の形態】

（実施例1）シリコン基板上にポリメチルフェニルシセスキオキサン（メチル基：フェニル基＝2：1）のエチルセルソル5重量％溶液を4000rpm 60秒の条件で回転塗布し、その後、80℃で3分熱処理して、膜厚60nmレジスト膜を形成した。ポリメチルフェニルシセスキオキサンは分子量1000程度のオリゴマでスピニングにより30～40nm程度の膜形成可能である。アルコー系の溶媒も使用可能なため安全性に優れる。基板に、AerF露光装置（NA＝0.55）を用いて寸法0.13μmから1μmの各種パターンを露光した。次にテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド2.38％水溶液で30秒現像した後水、100℃で40秒熱処理した。パターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザ照射量40mJ/cm<sup>2</sup>に対して、最小寸法0.13μmのパターンが形成された。また、周回位相シフトマスクを用いた場合には、寸法80nmのパターンを形成できた。

【0046】本実施例では、ポリメチルフェニルシセスキオキサンをレジストに用いたが、シロキサン結合を持つ物質で適当な吸収係数と感度を持つ露光により感度の変化する材料なら本実施例に示したものに限らない。

【0047】本実施例により、実用的な感度でAerF露光を用いて、高いドライエッチング耐性を持つ微細パターンを形成することができた。

【0048】（実施例2）ポリメチルシセスキオキサンと、ポリフェニルシセスキオキサンの4：1の混合物は、AerFエシマレーザに対して0.1μmの膜厚で70％の透過率を持つ。上記混合物のエチルセルソル

VD法によって形成したシリコン酸化膜に比べて下地タンダステン膜に対してエッチング選択比が向上した。

【0055】本実施例では、ポリメチルフェニルシセスキオキサンにチタンアルコキシドを混合した材料を用いたが、シロキサン結合を持つ物質で適当な吸収係数と感度を持つ露光による感度の変化する材料と、ドライエッチング耐性を向上させる金属含有物との混合物なら本実施例に示すように使用することができる。

【0056】（実施例5）次に図2を用いて本発明を用いたMOS半導体の製造の製造方法について説明する。

【0057】（1）LOCOS形成

シリコン基板201を軽く熱酸化した後、基板上に膜厚0.1μmのシリコンナイトライド（SiN）膜202を形成した。その後実施例2に示した方法を用いてレジストパターン203を形成した（図2（a））。次にこれをマスクとしてテトラフロロカーボン（+酸素）をエッチング処理に用いてSiN膜のドライエッチングを行いSiNのパターンを形成し、さらにフィールド酸化を行いLOCOS204形成を行った。その後アクティブ領域のSiN膜、酸化シリコン膜を除去した（図2（b））。

【0058】（2）ゲート形成

次にドライ酸化によってゲート酸化205を行った後、酸化シリコン膜上にCVDにより膜厚0.2μmのリンをドーピングしたシリコン膜206を形成し、この基板の上に実施例1に示した方法を用いてゲート加工用レジストパターン207を形成した（図2（c））。パターンをマスクとして、塩素（+酸素）をエッチングガスとしてECRM波アプラズマエッチングを行い下地ポリシリコンゲート209を加工した（図2（d））。

【0059】エッチングガスとして塩素ガスを用いたが、ポリシリコンのエッチングガスとして知られているガスなら、本実施例にとらわれない。例えば、臭素（+酸素）等の臭素系ガス、またはフッ素系ガスを用いてもよい。また、本実施例と同様に、アモルファスシリコンゲート、メタルゲート等の加工を行うことができ、

【0060】（3）コンタクトホール形成

ゲート加工用レジストパターンを除去せずに通常のLD形成プロセスに従いソールドレイ208の形成を行った後、シリコン酸化膜による絶縁膜を形成し平坦化210した。その基板の上に0.7μm 膜厚のノボラック樹脂211を回転塗布により形成してハードベイクした。その後実施例3に示した方法を用いてコンタクトホール用レジストパターン212形成をした（図2（e））。次にこれをマスクとした酸素リアクティブイオンエッチングにより下地ノボラック樹脂にパターンを転写した。更にこれをマスクとしてテトラフロロカーボン（+酸素）をエッチング処理に用いてシリコン酸化膜のドライエッチングを行いコンタクトホール213を形成した（図2（f））。その後アッシングにより樹脂を取

り除いた。

【0061】（4）配線形成

配線すべき層にスパッタ法により膜厚0.5μmのアルミニウム膜214を形成した後、実施例4に示した方法を用いて配線用レジストパターン215を形成した（図2（g））。次にこれをマスクとしてテトラフロロカーボン（+塩素）をエッチングガスに用いたドライエッチングを行い配線216を形成した（図2（h））。

【0062】エッチングガスは上記のものに限らず適当に変更できる。例えばトリクロロエタン+塩素（+テトラフロロカーボン）等のエッチングガスを用いることもできる。

【0063】上記と同様に、タンダステン、チタンナイトライド、銅等の配線パターン形成を行うことができ、エッチング方法についてはそれぞれ最適化が必要である。

【0064】なお、ここには示さないが、本発明によるパターン形成方法はMOS半導体装置の他の構成要素、例えばDRAMや抵抗電体メモリにおけるキャパシタの加工等に用いることができる。本発明によるレジストパターンは極めてドライエッチング耐性に優れたため、これをマスクとして白金-PZT-白金積層のキャパシタ膜を一括してエッチング加工することも可能である。

【0065】以上の工程を用いてMOS集積回路を製作し、その動作を確認した。本実施例により従来と比べて製造工程の工程数を削減できた。

【0066】以上、MOS LSIの基本パターンに本発明を適用した例について述べたが、LSIの他の工程や、さらに他の種類の半導体装置、例えばバイポーラLSIやアブソカルエレクトロニクスIC、レーザ等に適用することもできる。

【0067】被加工材、感光材の種類、露光方法、現像方法、エッチング方法やガス等、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて自由に要することができる。場合、レジスト膜厚、塗布条件、エッチングガス等の条件を変更、最適化することが望ましい。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、被加工材を表面に有する基板上に形成したシリコン含有レジスト膜に、選択的に光を照射して超接時に露光部のレジスト分子中に水酸基を生成し、これを現像して露光部または未露光部を選択的に除去してレジストパターンを形成することにより、高い解像性能と、大きなドライエッチング耐性、優れた寸法制御性を有するパターン形成が可能である。さらに、上記パターンをマスクとしてデバイス材料をエッチングすることにより工程数の少ない低コストの半導体製造装置製造が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理を示す説明図。

【図2】本発明の一実施例を示す半導体装置製造工程の

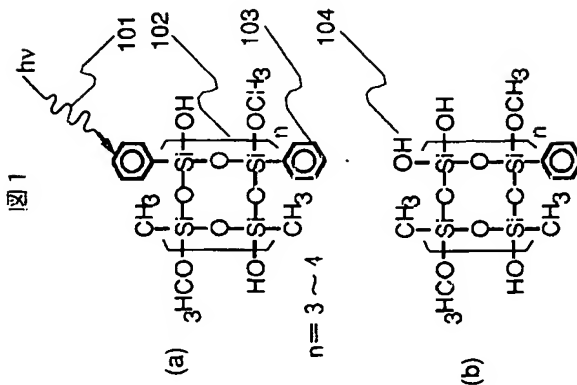
説明図。

【符号の説明】

201...シリコン基板、202...シリコンナイトライド膜、203...LOCOSレジストパターン、204...LOCOS、205...ゲート酸化膜、206...ゲートポリシリコン、207...ゲートレジストパターン、208...ソ-

ス・ドレイン、209...ゲート、210...層間絶縁膜、211...ノボラック樹脂膜、212...コンタクトホールレジストパターン、213...コンタクトホール、214...配線材料膜、215...配線レジストパターン、216...配線。

【図1】



【図2】

